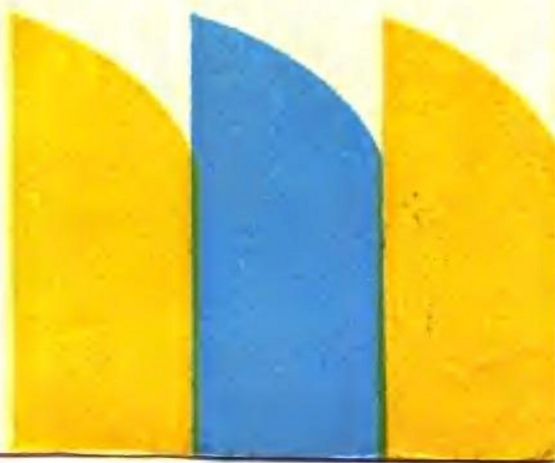


华中师范大学出版社

仪器分析

万家亮 陆光汉 曾胜年 宋丹丹 编



仪 器 分 析

万家亮 陆光汉 编
曾胜年 宋丹丹



【班】华中师范大学出版社

鄂新登字11号

仪 器 分 析

万家亮 陆光汉 编
曾胜年 宋丹丹

*

华中师范大学出版社出版
(武昌桂子山)

新华书店湖北发行所经销

华中师范大学印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 11 字数 282 千字
1992年3月第1版 1992年3月第1次印刷

ISBN 7-5622-0759-3/O·82

印数: 1—1200 定价: 3.60元

内 容 提 要

本书是按照国家教委1988年高等师范院校化学专业分析化学学科教学基本要求编写的。全书共十三章，对常用的各种仪器分析方法的基本原理、仪器及应用技术等作了简明扼要的阐述，在内容上兼顾了成分分析和结构分析，力求反映现代仪器分析的新内容。章末附有习题，书后选编了十三个基础仪器分析实验。

本书可作为高等师范院校仪器分析基础课教材，也可供其它高等院校分析化学工作者及有关科技人员参考。

前 言

仪器分析是国家教委制定的综合大学化学专业教学计划中规定的一门基础课。我校于1980年开始作为选修课程开设，自1986年起改为必修课。本教材的初稿是参照1986年高等学校理科化学专业分析化学教材编审组修订的仪器分析教学大纲编写的。后来根据1988年高等师范院校化学专业（本科）分析化学学科教学基本要求，结合多年来的教学经验，对其内容作了修改和补充。全书共十三章。精选了十三个基础仪器分析实验。教学时数约65学时。

本书作为高等师范院校仪器分析的基础课教材，以介绍基本方法、原理、仪器和应用为主，力求既保持课程体系的完整性，又考虑到高等师范院校的教学特点，注意贯彻“精、全、新”的基本原则。通过本课程的学习，要求学生基本掌握主要仪器分析方法及原理，初步具有分析和解决实际问题的能力。

本书由万家亮、陆光汉主编。参加编写的有：万家亮（第一、二、三、四、十一、十二、十三章），曾胜年（第五、六章），陆光汉（第七、八、九章），宋丹丹（第十章）。

本书承武汉大学周性尧教授、张悟铭教授和赵文宽老师精心审阅，提出了许多宝贵意见，在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在缺点和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

1991年8月

目 录

第一章 绪论	1
§1-1 仪器分析方法	1
§1-2 仪器分析法的特点	2
§1-3 仪器分析的发展方向	3
第二章 光学分析法导论	5
§2-1 电磁辐射及其与物质的相互作用	5
§2-2 原子光谱和分子光谱	9
§2-3 光学分析法的分类	14
§2-4 光学分析法的仪器	16
习题	24
第三章 原子发射光谱分析法	25
§3-1 原子发射光谱分析法的基本原理	25
§3-2 原子发射光谱仪器	32
§3-3 光谱定性和半定量分析	33
§3-4 光谱定量分析	43
§3-5 光谱分析法的质量因素	49
习题	51
第四章 原子吸收光谱分析法	53
§4-1 原子吸收光谱分析法基本原理	53
§4-2 原子吸收光谱仪	58
§4-3 原子吸收的干扰及其抑制	67
§4-4 实验技术和分析方法	70
§4-5 原子荧光光谱分析简介	75
习题	80
第五章 紫外、可见分光光度法	82
§5-1 紫外、可见光谱的产生	82
§5-2 有机化合物的紫外、可见光谱	87

§5-3	影响紫外、可见光谱的因素	95
§5-4	紫外、可见分光光度计	98
§5-5	紫外、可见分光光度法的应用	101
习题		107
第六章	红外吸收光谱法	109
§6-1	概述	109
§6-2	基本原理	110
§6-3	红外吸收光谱与分子结构的关系	115
§6-4	红外分光光度计	127
§6-5	试样的制备	131
§6-6	红外吸收光谱法的应用	132
习题		139
第七章	电位分析法	142
§7-1	电分析化学方法分类	142
§7-2	电位分析法	144
§7-3	离子选择电极的分类及响应机理	144
§7-4	离子选择电极特性参数	155
§7-5	离子选择电极的定量分析方法	156
§7-6	电位滴定法	160
习题		165
第八章	电解分析与库仑分析	169
§8-1	电解分析原理	169
§8-2	电解方法及应用	175
§8-3	库仑分析法	178
习题		184
第九章	极谱分析法	187
§9-1	极谱分析法概述	187
§9-2	极谱分析法的基本原理	188
§9-3	极谱扩散电流理论——尤考维奇方程式	192
§9-4	极谱波的种类及方程式	198
§9-5	极谱定量分析方法	203

§9-6	极谱催化波	204
§9-7	单扫描极谱法	208
§9-8	循环伏安法	211
§9-9	脉冲极谱法	213
§9-10	溶出伏安法	215
	习题	217
第十章	色谱分析法	221
§10-1	色谱分析法概述	221
§10-2	气相色谱法	224
§10-3	气相色谱检测器	228
§10-4	气相色谱固定相	235
§10-5	气相色谱基本理论	242
§10-6	气相色谱定性和定量分析	249
§10-7	高效液相色谱法	255
	习题	264
第十一章	分子发光分析法	267
§11-1	荧光及磷光分析法	267
§11-2	荧光和磷光强度与浓度的关系	270
§11-3	荧光、磷光与分子结构的关系	272
§11-4	化学发光分析法	274
	习题	282
第十二章	核磁共振波谱法	283
§12-1	基本原理	283
§12-2	核磁共振波谱仪	286
§12-3	核磁共振波谱法的应用	288
§12-4	谱图解析	296
§12-5	核磁共振定量分析	298
	习题	299
第十三章	质谱分析法	301
§13-1	质谱分析原理和质谱仪	301
§13-2	质谱中主要的离子峰	305

§13-3 有机化合物的结构分析	309
§13-4 色谱-质谱联用分析简介	314
习题	315
仪器分析实验	317
实验一 原子发射光谱定性分析	317
实验二 低合金钢中锰的光谱定量分析	319
实验三 火焰原子吸收法灵敏度的测定和水中钙含量的分析	321
实验四 石墨炉原子吸收光谱法测定水中铅含量	322
实验五 用紫外光谱法区别 α -和 β -紫罗兰酮	323
实验六 三氯苯酚存在时苯酚含量的测定	324
实验七 红外吸收光谱定性分析	326
实验八 氯离子的电位滴定法	32
实验九 自来水中含氟量的测定	329
实验十 极谱定性分析	333
实验十一 纯锌中铅、镉的示波极谱测定	334
实验十二 库仑滴定法测定砷	335
实验十三 气相色谱检测器灵敏度的测定和未知混合物的 色谱定性、定量分析	337
主要参考书目	341

第一章 绪 论

分析化学是一门表征和测量的科学，具有悠久的发展历史，可分为两大类：化学分析法和仪器分析法。前者主要利用化学反应及其计量关系来进行分析；后者利用特殊仪器，通过测量物质的物理或物理化学性质的某些参数及其变化来进行分析。随着科学技术的飞速发展和新的产业革命的兴起，仪器分析法正日新月异地发展。分析化学从以化学分析法为主的经典分析化学已经发展到以仪器分析法为主的现代分析化学。

§ 1-1 仪器分析方法

物质的物理或物理化学性质几乎都可以应用于仪器分析，所以仪器分析的方法很多。根据物质所产生的可测量讯号的不同，仪器分析法主要分为以下几大类。

一、光学分析法

光学分析法是根据物质发射的电磁辐射或辐射与物质相互作用为基础建立起来的分析方法。可以测量辐射的发射、吸收、散射、折射、衍射、偏振等讯号。属于这类分析方法的有：原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外、可见分光光度法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、分子发光分析法、散射浊度法、折射法、X-射线衍射法、旋光法和偏振法等。

二、电化学分析法

电化学分析法是根据物质的电学及电化学性质来进行分析的方法。可以测量物质的电位、电导、电量、电流等电讯号。属于这类分析方法的有：电位分析法、电导分析法、电解和库仑分析法

以及伏安和极谱分析法等。

三、仪器分离分析法

仪器分离分析法是基于物质中各组分物理或化学性质的差异进行仪器分离、测量的分析方法。可以测量各组分的相间分配系数、质荷比、离子迁移率等参数。属于这类分析方法的有：色谱分析法、质谱分析法、电泳法等。

限于篇幅，本书只能讨论上述几类方法中最常用的一些分析方法。

§ 1-2 仪器分析法的特点

由于仪器分析法的内容极其广泛，分析对象和分析任务不断扩大和复杂化，在应用上显示出许多优点，归纳起来主要是：

1. 分析方法的灵敏度高

仪器分析法的相对灵敏度已由ppm级 ($10^{-4}\%$) 提高到ppb级 ($10^{-7}\%$) 和ppt级 ($10^{-10}\%$)；绝对灵敏度由 $1 \times 10^{-4}\text{g}$ 提高到 $1 \times 10^{-9}\text{g}$ 和 $1 \times 10^{-12}\text{g}$ 。因此，仪器分析法适宜于微量和痕量物质的分析。

2. 分析速度快

仪器分析法可在短时间内完成一个分析周期。例如，利用光电直读光谱仪在1—2分钟内可同时测定钢中20多种元素，适宜于批量分析和自动分析。

3. 分析所需试样量少

有些仪器分析法只需少量样品（数微升或数毫克）便能分析出可靠结果，还可以进行微区分析或无损分析。

4. 仪器分析用途广

它能适应各种不同的分析要求，已由元素的定性、定量分析发展到化学结构、存在状态、微观分布、空间分布等特征分析。

各类仪器分析方法都有它的应用范围和优越性，但也有一定

的局限性。一般说，仪器比较昂贵，大型复杂仪器难以普及。仪器分析法是一种相对分析方法，通常都要用标准物质作对照，其准确度与仪器的分析条件有关，更依赖标准物质的纯度，而标准物质则常用化学分析法标定；在仪器分析法中，还必须进行试样处理，分离富集。因此化学分析法与仪器分析法是相辅相成的，在工作中可根据具体情况，互相配合，取长补短。

§ 1-3 仪器分析的发展方向

近20年来，新的产业革命的兴起和科学技术的飞速发展，客观上对仪器分析提出了新的要求，同时也空前地扩大了仪器分析方法的应用范围。对仪器分析的要求不再只限于“有什么”和“有多少”的问题，而是要求提供试样的更多的、更全面的信息，例如从微量到痕量及微粒分析；从组成到形态分析；从总体到微区分析；从整体到表面、分布及逐层分析；从宏观组分到微观结构分析；从静态到快速反应追踪分析；从破坏试样到无损分析；从离线到在线分析；从实验室到现场、遥感分析等等。仪器分析吸取了当代科学技术的最新成就（包括化学、物理、电子学、数学、生物学及计算机科学等），利用物质一切可以测试的性质，建立表征测量的新方法、新技术，开拓了许多新的领域，使仪器分析得到了充分发展。分析的灵敏度、准确度、速度和选择性等达到了一个新水平。目前，仪器分析正处在一个大发展时期，其发展趋势可能有以下几个方面：

(1) 仪器分析法将在物质的结构分析、状态和价态分析、表面分析、微区分析及遥感分析等方面发挥更重要的作用。

(2) 计算机技术在仪器分析中的应用将更加普遍，智能化的仪器分析方法将逐渐成为常规分析的重要手段。仪器分析方法的灵敏度、准确度和速度将进一步提高。

(3) 联用技术和联用仪器的发展，将进一步发挥各种分析方

法的效能，特别是三联甚至四联仪器系统的出现，无疑是解决复杂分析问题的有力手段。

(4) 过程质量控制分析将进一步受到重视，使之成为自动化生产过程的组成部分。因此，研究和开发新的在线分析方法和仪器将成为仪器分析的发展方向。

(5) 仪器分析正在突破原学科的框框，进一步与现代物理学、计算机科学、材料科学、航天科学、环境科学、生命科学、生物医学及临床诊断相结合，成为一门多学科的边缘学科。不断吸取现代科学技术发展中的新思想、新概念、新方法、新技术，发展按照新的原理、概念建立起来的新的仪器分析方法和技术，改进和完善现有的仪器分析方法，这将成为仪器分析发展的总趋势。

第二章 光学分析法导论

光学分析法是根据物质发射电磁辐射或辐射与物质相互作用的规律为基础的分析方法。在讲述光学分析方法之前，有必要对电磁辐射及其与物质的相互作用概括地进行介绍。

§ 2-1 电磁辐射及其与物质的相互作用

一、电磁辐射和电磁波谱

1. 电磁辐射

光是一种电磁辐射（或电磁波）。电磁辐射是以极高速度在空间传播的交变电磁场。电磁场垂直于传播方向作周期变化。电磁波是一种横波，

如图2-1所示，当电磁波沿 x 方向传播时，电场矢量 (E) 在 y 轴方向变化，磁场矢量 (H) 在 z 轴方向上变化。

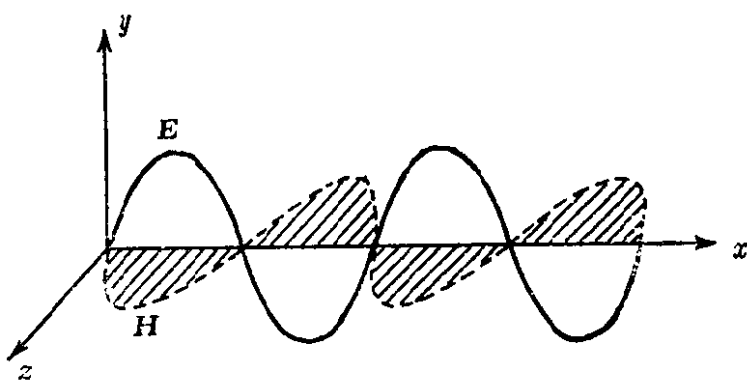


图 2-1 电磁波的 E 和 H

由于电磁辐射的电场矢量同物质中电子相互作用，因此一般情况下，仅用 E 来描述辐射。

光具有波粒二象性。光的衍射、反射、折射、干涉、偏振等现象，说明光具有波动性；光电效应和光压等现象，说明光具有微粒性。按照量子理论的观点，光由光量子（或称光子）组成，光子具有动能 $(p = \frac{h}{\lambda})$ ，具有量子化的能量 $(E = h\nu)$ 。

不同的电磁波可以用以下电磁波参数来描述：

(1) 波长(λ)：波传播方向上具有相同振动位相的相邻两点间的距离，也即是一次全振动的距离。以如下单位表示：

$$1\text{nm}(=10\text{\AA})=10^{-3}\mu\text{m}=10^{-6}\text{mm}=10^{-7}\text{cm}=10^{-9}\text{m}$$

(2) 波数(σ)：1 cm 长度单位内全振动的次数或波的数目。 $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ ，单位为 cm^{-1} 。

(3) 频率(ν)：1秒内全振动的次数。 $\nu = \sigma \cdot c$ ，单位为 s^{-1} 或 Hz。

(4) 周期(T)：完成一次全振动所需要的时间， $T = \frac{1}{\nu}$ ，单位为 s。

(5) 速度(v 或 c)：每秒钟内辐射传播的距离，单位为 cm/s 。在不同的介质中光传播的速度不同， $\lambda\nu = v$ ；只有在真空中所有的电磁波的传播速度才相同， $c = \nu \cdot \lambda$ ，其中 $c = 2.99792 \times 10^{10} \text{cm/s} \approx 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。

由于在电磁波传播过程中，只有波参数频率 ν 始终不会改变，即频率与介质无关，因此，用频率更能够表征电磁辐射的特性。

(6) 能量(E)：电磁波是物质的一种运动形式，高速运动的光子具有量子化的能量 E ， E 由普朗克 (Planck) 方程计算，

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-1)$$

式中：普朗克常数 $h = 4.136 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s} = 6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ；能量单位以 eV 或 J 表示，其中 $1 \text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{J}$ 。由式 (2-1) 可知，不同波长的光子具有不同的能量，光子的能量大小与频率成正比，而与波长成反比。

2. 电磁波谱

将电磁辐射按波长（或频率、能量）顺序排列，就得到电磁波谱。电磁波谱可按波长不同分成不同的波谱区；它们都是物质内部运动变化的一种客观反映，任一波长的光量子的能量 E 与物质的内能变化 ΔE 相对应，即

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-2)$$

因此，所有波谱区都可以应用于仪器分析测定之中。表 2-1 列出了各电磁波谱区的名称、波长范围、能量和跃迁能级类型。

表 2-1 电磁波谱区

波谱区名称	波长范围	光子能量 E/eV	跃迁能级类型
γ 射线	$<10^{-3}\text{nm}$	$>1.2 \times 10^6$	核能级
X射线	$10^{-3}—10\text{nm}$	$1.2 \times 10^6—1.2 \times 10^2$	内层电子能级
远紫外光	$10—200\text{nm}$	$1.2 \times 10^2—6.0$	原子及分子的价电子或成键电子能级
近紫外光	$200—400\text{nm}$	$6.0—3.1$	
可见光	$400—750\text{nm}$	$3.1—1.7$	
近红外光	$0.75—2.5\mu\text{m}$	$1.7—0.5$	分子振动能级
中红外光	$2.5—50\mu\text{m}$	$0.5—0.02$	分子转动能级
远红外光	$50—1000\mu\text{m}$	$2 \times 10^{-2}—4 \times 10^{-4}$	
微波	$0.1—100\text{cm}$	$4 \times 10^{-4}—4 \times 10^{-7}$	
射频	$1—1000\text{m}$	$4 \times 10^{-7}—4 \times 10^{-10}$	核自旋

二、电磁辐射与物质的相互作用

光与物质之间可以发生相互作用，作用的性质随光的能量（或频率）及物质的性质而异。光遇到物质时，可以发生反射、吸收、透过、散射和偏振等现象；另一方面，物质吸收光或其它形式的能量时，会被激发，激发后又会辐射出不同能量的光。下面介绍与光学分析法有关的电磁辐射性质。

1. 反射和折射

光在物质的界面发生反射作用，同时在介质中还可以发生折射作用。

光的反射作用由介质的性质和入射角的大小来决定。对于垂直于界面的光束，反射光的强度 I_r 或透光度 $\frac{I_r}{I_0}$ 由下式计算：

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (2-3)$$

式中： I_0 为入射光的强度； n_1 和 n_2 是两种介质的折射率。由此可知，在光学仪器中，反射作用总会造成光的损失。

光的折射作用是由于光在两种介质中的传播速度不同而引起的，当光由介质1进入介质2时，相对折射率 n_{21} 由式(2-4)求得。

$$n_{21} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v_1}{v_2} \quad (2-4)$$

式中： i 为入射角， r 为折射角； v_1 和 v_2 分别表示光在介质1和2中的传播速度。

光通过棱镜时，在两界面处产生两次折射。因为不同波长的光在同一介质中的折射率不同，棱镜具有将复合光分解为单色光的色散作用，原理如图 2-2 所示。其色散作用可用科希

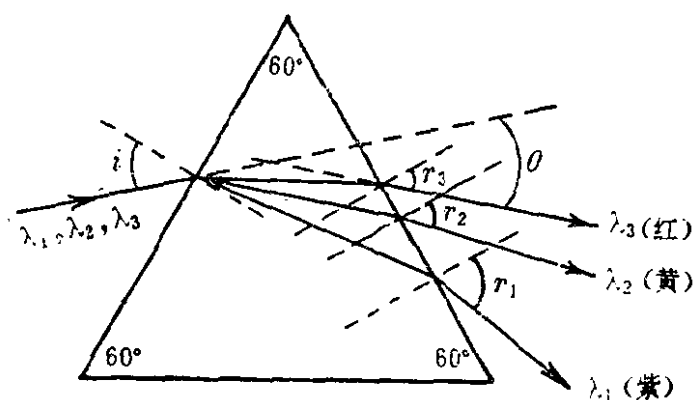


图 2-2 棱镜色散原理

(Cauchy) 经验公式描述：

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2-5)$$

式中： n 为棱镜的折射率； λ 为波长； A, B, C 为常数。由图2-2可见，复合光通过棱镜后，不同波长光的出射角 r 不同，或者说偏向角 θ 不同；由式(2-5)可知，波长愈小的光，折射率 n 越大。

2. 散射

光的散射有两种：丁达尔 (Tyndall) 散射和分子散射。

光通过含有较大粒子（如聚合物分子、悬浮物、乳浊液、胶体微粒等）的介质时，光与粒子发生作用，有部分光将与入射光方向成各种不同的方向传播，称为丁达尔散射。

当光子与介质中分子相互作用时，如果光子与介质分子发生